

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

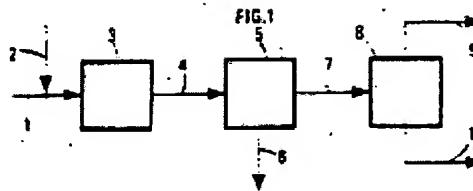
PURIFICATION DE COUPES RICHES EN ETHYLENE CONTENANT DE L'ACETHYLENE

Patent number: FR2525210
Publication date: 1983-10-21
Inventor: COSYNS JEAN; DERRIEN MICHEL; MIKITENKO PAUL; ESCHARD FRANCOIS
Applicant: PROD CATALYSE STE FSE (FR)
Classification:
- **international:** C07C11/04; C07C7/11; C07C7/167
- **european:** C07C7/00C, C07C7/08, C07C7/10, C07C7/11, C07C7/167
Application number: FR19820006809 19820419
Priority number(s): FR19820006809 19820419

Also published as:
NL8301314 (A)
DE3312953 (A1)

Abstract of FR2525210

The invention relates to a process for the elimination of acetylene in an ethylene fraction. Characteristic of the invention is the fact that the process relates to the coupling of a selective hydrogenation (2) and a solvent extraction (5). Field of use: particularly the purification of ethylene which is derived from steam cracking.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 525 210

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 06809

(54) Purification de coupes riches en éthylène contenant de l'acétylène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 11/04, 7/11, 7/167.

(22) Date de dépôt..... 19 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

(71) Déposant : SOCIETE FRANÇAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE (PRO-CATALYSE) et
INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. — FR.

(72) Invention de : Michel Derrien, François Eschard, Jean Cosyns et Paul Mikotenko.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut français du pétrole,
4, av. de Bois Préau, 92502 Rueil Malmaison.

- 1 -

Les procédés de fabrication de l'éthylène par craquage à la vapeur (steam cracking) produisent de l'éthylène lequel, après fractionnement adéquat, contient environ 0,5 à 2 % en volume d'acétylène. Il convient ensuite de purifier l'éthylène afin que sa teneur en acétylène ne dépasse pas quelques vpm (parties en volume par million) d'acétylène résiduel. Actuellement, la spécification courante est 5 vpm maximum et même souvent 2 vpm maximum.

De nos jours, cette purification est effectuée principalement par deux techniques :

10 1) Hydrogénéation sélective de l'acétylène dans la coupe C2, donc en mélange avec l'éthylène et l'éthane. La sélectivité d'hydrogénéation du catalyseur est suffisante pour obtenir des teneurs résiduaires en acétylène aussi faibles que l'on veut et généralement inférieures à 5 vpm, tout en ayant un taux de 15 récupération de l'éthylène de 99 à 100 %. L'éthane initialement présent, ainsi que l'éthane formé dans l'hydrogénéation, est ensuite séparé de l'éthylène et recyclé dans la zone de craquage.

20 2) Extraction sélective de l'acétylène par les méthodes comme : Adsorption sur un absorbant solide, sélectif pour l'acétylène. Lavage à l'eau sous pression, Extraction gaz-liquide par un solvant, comme par exemple, l'acétone, la N-méthylpyrrolidone, l'acetonitrile, la dimethylformamide ou par des mélanges de solvants ou tout autre solvant sélectif de l'acétylène et des acétyléniques comme des sels d'argent ou de tout autre métal se complexant aisément avec l'acétylène. On obtient d'une part un raffinat éthylénique qui, en fonction de la sévérité de l'extraction, peut contenir moins de 5 ppm d'acétylène résiduaire et un extrait acétylénique très concentré (de l'acétylène pur à plus de 90 % et 25 même à plus de 99 %). De ce fait, ce procédé n'entraîne, en théorie, quasiment aucune perte en éthylène.

30 L'inconvénient du procédé est un manque actuel de débouché pour l'acétylène, nécessitant donc le brûlage, c'est-à-dire un gaspillage, de l'acétylène produit et plus généralement d'hydrocarbures.

Le procédé selon l'invention remédié aux défauts précités.

Selon une forme générale de réalisation, le présent procédé comprend les étapes suivantes :

5

- a) On hydrogène sélectivement l'acétylène de la charge d'hydrocarbures, en limitant le taux de conversion de l'acétylène à une valeur de 80 à 99,9 %, de préférence 85 à 99 %, et
- 10 b) on sépare le produit de l'hydrogénéation par extraction sélective, de manière connue, en un raffinat renfermant principalement de l'éthylène et de l'éthane et une coupe riche en acétylène.

Eventuellement on peut renvoyer au moins une partie (par exemple 50 à 99 %) 15 de la dite coupe riche en acétylène à l'étape (a), comme courant de recyclage, pour mélange avec la charge éthylénique. La coupe de recyclage peut contenir une partie du solvant d'absorption sélective utilisé dans (b).

Quand la charge et/ou le courant de recyclage renferment des C₃ ou plus 20 lourds, on peut faire passer la charge et/ou le mélange charge + recyclat dans une unité de fractionnement pour ne traiter que les hydrocarbures C₂.

Le procédé convient pour une charge éthylénique renfermant par exemple, jusqu'à 10 % d'acétylène en volume et en général environ 0,5 à 2 % en volume.

25

Le couplage selon l'invention d'une hydrogénéation et d'une extraction permet ainsi d'enlever aisément par extraction les dernières impuretés acétyléniques qui subsistent après une première étape d'hydrogénéation relativement douce. Ces dernières traces d'impuretés acétyléniques pourraient être, comme c'est le 30 cas dans l'art antérieur, éliminées par hydrogénéation plus poussée ; mais à ce stade, l'hydrogénéation poussée provoque une hydrogénéation parasite de l'éthylène en éthane, donc une perte en éthylène. Par contre, dans le présent procédé, le couplage hydrogénéation - extraction permet un gain non négligeable en éthylène de l'ordre de 1 à 2 %. Le procédé permet

- 3 -

d'obtenir un éthylène ne renfermant pas plus de 5 vpm d'acétylène, voire pas plus de 1 vpm. De plus ce procédé, par rapport au procédé conventionnel d'hydrogénéation classique, permet de réduire très sensiblement les traces de résidus généralement obtenus (green oils).

5

Les conditions de l'hydrogénéation sont bien connues. On opère habituellement entre 20 et 200 °C, de préférence entre 50 et 150 °C sous une pression suffisante pour assurer une bonne vitesse de réaction, entre 10 et 25 bars, le gaz hydrogène est en quantité suffisante pour assurer la stœchiométrie de la réaction et donc entre 0,9 et 1,5 mol/mol, le débit horaire de charge, exprimé en m³ à température et pression normale par m³ de catalyseur, est compris entre 1 000 et 10 000 et plus précisément entre 2 000 et 6 000.

10

On peut opérer de manière isotherme ou, de préférence, adiabatique.

15

L'opération d'hydrogénéation peut, en outre, être effectuée en courant descendant ou en courant ascendant.

20

Le catalyseur est l'un de ceux habituellement utilisés dans ce type de réaction, par exemple un métal du groupe VIII tel que nickel, cobalt, platine ou, de préférence, le palladium. Un support peut être utilisé, par exemple l'alumine ou la silice. La teneur en métal est, par exemple, de 0,005 à 3 %, de préférence 0,01 à 0,05 % en poids. Des métaux additionnels peuvent être présents, comme cela est bien connu, comme par exemple le vanadium. Dans certains cas, on utilise plusieurs lits de catalyseur avec des métaux différents.

L'hydrogène peut être utilisé pur ou dilué par un gaz inert, avec ou sans monoxyde de carbone.

25

30 Comme on l'a vu, le taux de conversion de l'acétylène est limité. Selon une caractéristique préférée, on laisse dans le produit d'hydrogénéation une teneur en acétylène de 50 à 3 000 parties par million en volume, de préférence 100 à 1 500 vpm. Le taux de conversion de l'acétylène est de préférence de 90 à 99 %.

La conversion de l'acétylène est facilement contrôlable par le choix des variables opératoires. Elle croît, par exemple, toutes choses égales par ailleurs, quand la température croît ou quand le débit de charge décroît ou quand le rapport H_2/C_2H_2 augmente.

5

L'extraction (absorption ou distillation extractive) peut mettre en œuvre un solvant sélectif conventionnel, par exemple diméthylacétamide, diméthylformamide, furfural, N-méthyl pyrrolidone, formylmorpholine, acétonitrile et/ou acétone.

10

Dans le cas de l'extraction gaz-liquide par solvant, ce mode de purification est réalisé principalement dans deux contacteurs liquide-vapeur. Le premier est une tour d'absorption fonctionnant à froid (0 à -40 °C) et sous pression (10 à 40 bars), dans laquelle la coupe C_2 gazeuse est contactée à contre-courant avec le solvant qui, dans son cheminement descendant se charge d'acétylène et, partiellement, d'éthylène. Le second contacteur est une tour de stripping, fonctionnant à chaud et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, qui assure la régénération du solvant que l'on recycle à la tour d'absorption.

15

Le volume de coupe riche en acétylène, éventuellement recyclée à l'étape (a), dans la forme de réalisation préférée de l'invention, représente habituellement 0,001 à 2 %, de préférence 0,005 à 0,5 % du volume de la charge fraîche (coupe C2), sans que ces valeurs soient limitatives.

20

Les figures jointes illustrent sous la forme de schémas de principe les deux modes de réalisation de l'art antérieur et celui de l'invention qui inclue :

- l'opération d'hydrogénéation sélective,
- l'opération d'extraction (effectuée conventionnellement en une ou plusieurs étapes successives sur le même mode ou sur un mode différent),
- ainsi que le recyclage éventuel de la coupe riche en acétylène obtenue comme concentrat à l'issue de l'extraction.

Sur la figure 1 non conforme à l'invention, la charge éthylénique est envoyée, 35 par la conduite 1, après addition d'hydrogène par la conduite 2, dans la zone

d'hydrogénéation 3. L'effluent soutiré, par la conduite 4, est fractionné dans la zone 5 en vue d'éliminer par la conduite 6 les green oils. Le mélange d'éthane et d'éthylène est envoyé, par la conduite 7, dans la zone de distillation 8 où l'on obtient en tête l'éthylène (conduite 9) et en fond l'éthane (conduite 10).

5

Sur la figure 2, non conforme à l'invention, la charge éthylénique pénètre, par la conduite 11, dans la zone 12 d'extraction, où l'on a schématisé l'évacuation de l'acétylène par la conduite 14. Le mélange d'éthane et d'éthylène est envoyé, par la conduite 13, dans la zone de distillation 15 en vue d'obtenir de l'éthylène par la conduite 16 et de l'éthane par la conduite 17.

10

Sur la figure 3, conforme à l'invention, la charge éthylénique, par la conduite 21 et les recyclages par les conduites 29 et 32, sont envoyés dans le dééthaniseur 22 (également présent, quoique non représenté, sur les figures 1 et 2), d'où l'on soutire du propane et des + lourds par la conduite 24 ; par la conduite 23, la charge éthylénique, après l'addition d'hydrogène 25, parvient à la zone d'hydrogénéation 26, l'effluent de cette zone étant envoyé, par la conduite 27, dans une première zone de séparation des green-oils (28) d'où l'on soutire, par la conduite 29, les green-oils, puis, par la conduite 30 dans la zone d'extraction proprement dite (31) (zone de finition) d'où l'on soutire par la conduite 32 l'acétylène que l'on recycle vers la conduite 21. Le recyclage acétylène (32) s'effectue, après ou avant le dééthaniseur, par les conduites 32 a ou 32 b. Un raffinat, gazeux ou liquide selon qu'il s'agit de distillation extractive ou d'extraction liquide/liquide, (mélange d'éthylène et d'éthane) est envoyé par la conduite 33 dans la zone de fractionnement 34. On recueille l'éthylène par la conduite 35 et l'éthane par la conduite 36.

15

20

25

30

Exemple 1 (Comparatif)

On opère selon le schéma de la figure 1.

On utilise une charge éthylénique de composition suivante, en poids :

Acétylène	1,5 %
Ethylène	75 %
Ethane	23,5 %

- 6 -

Cette charge passe dans deux réacteurs successifs d'hydrogénéation avec refroidissement intermédiaire, chacun de ces réacteurs renfermant un catalyseur à 0,045 % de palladium et 0,09 % de vanadium sur alumine. La transformation s'effectue à 55 °C, 25 bars et une VVH totale (volume de gaz par volume de catalyseur et par heure) de 3 500.

Après les fractionnements et/ou distillations nécessaires, on recueille séparément, en poids :

25,7 % d'éthane,
 10 0,1 % de green oils,
 74,2 % d'éthylène renfermant, en poids, 2 vpm d'acétylène.
 Le rendement en éthylène est ici de 99 %.

Exemple 2 (Comparatif) (figure 2)

15 La charge de l'exemple 1 est soumise ici à une absorption sélective à un étage avec de la N méthylpyrrolidone à titre de solvant.

La coupe C₂ gazeuse est envoyée en fond d'une colonne d'absorption, à une température de -10 °C. A la partie supérieure de la colonne, on introduit du diméthylformamide, préalablement porté à -30 °C, avec un débit égal à 1,3 fois celui du débit de la charge. La pression de fonctionnement de la colonne est de 18 bars. En tête de colonne, on récupère l'éthylène et l'éthane, tandis qu'en fond, on soutire le solvant qui s'est chargé de l'acétylène contenu dans la charge et s'est saturé en éthylène.

25 La régénération du solvant est effectuée en deux étapes successives, par réchauffage et abaissement de pression. Le solvant est envoyé d'abord dans une première colonne de stripping fonctionnant avec un appoint de solvant en tête, qui produit une fraction riche en éthylène pollué d'acétylène, recyclé dans la colonne d'absorption et le solvant contenant essentiellement l'acétylène. Ce solvant est envoyé dans une seconde colonne de stripping (1,3 bars, 30 160 °C) qui en assure sa régénération totale. L'acétylène qui se dégage en tête est évacué de l'unité tandis que le solvant soutiré en fond est recyclé à la colonne d'absorption.

Une série d'échangeurs de chaleur assurent les reflux et tous les échanges thermiques nécessaires au fonctionnement économique de l'unité.

A l'issue du traitement on récupère, en poids :

- 5 75 % d'éthylène renfermant, en volume, 2 vpm d'acétylène
(rendement en éthylène : 100 %),
 1,5 % d'acétylène (pur à 98 %),
 23,5 % d'éthane.

10 **Exemple 3** (figure 3)

On utilise la même charge que dans les deux exemples précédents.

- Dans une première étape, on soumet la charge à une hydrogénéation dans les conditions de l'exemple 1, mais en limitant toutefois la conversion de l'acétylène à 98 %, donc à 300 vpm d'acétylène résiduaire. L'effluent est envoyé dans une zone de séparation et absorption sélective fonctionnant comme dans l'exemple 2. Après fractionnement et recyclage d'une petite quantité de green oils (0,01 % en poids par rapport à la charge) ainsi que d'une fraction renfermant 98 % d'acétylène et représentant 0,05 % en poids par rapport à la charge, on récupère à l'entrée de la colonne de séparation éthylène/éthane un produit comprenant 23,8 % d'éthane et 76,2 % d'éthylène renfermant 1 vpm d'acétylène. Ce produit est fractionné en éthane et éthylène.

Le rendement en éthylène est de 101,6 % en poids.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une coupe éthylénique renfermant de l'acétylène en vue de la récupération d'éthylène de haute pureté, qui comprend les étapes suivantes :
 - 5 (a) On hydrogène sélectivement l'acétylène d'une charge éthylénique en limitant le taux de conversion de l'acétylène à une valeur comprise entre 80 et 99,9 %.
 - 10 (b) On sépare le produit de l'hydrogénéation par extraction en : un raffinat renfermant principalement de l'éthane et de l'éthylène et une coupe riche en acétylène.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de l'étape (a), on limite le taux de conversion à une valeur comprise entre 85 et 99 %.
 - 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel, au cours de l'étape (b), on sépare le produit d'hydrogénéation par extraction liquide-liquide ou par extraction liquide-gaz.
 - 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel, au cours de l'étape (b), on sépare le produit d'hydrogénéation par distillation extractive.
 - 25 5. Procédé selon l'une des revendications 3 et 4 dans lequel on utilise un solvant sélectif choisi dans le groupe constitué par le diméthylacétamide, le diméthylformamide, le furfural, la N-méthylpyrrolidone, la formylimorpholine, l'acetonitrile et l'acétone.

- 9 -

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel, au cours de l'étape (a), on utilise un catalyseur renfermant au moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique des éléments, le dit métal étant déposé sur un support.
5
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le métal du groupe VIII est le palladium.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel, à l'issue de l'étape (b), on renvoie au moins une partie de ladite coupe riche en acétylène à l'étape (a) comme courant de recyclage.
10
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la coupe éthylénique est une fraction d'hydrocarbures provenant d'un craquage à la vapeur.
15

PL unique

